

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КИСЛОРОДНАЯ
НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$**

Халмирзаева Д.У., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

На сегодняшний день сложные оксиды общего состава $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ (Ln = редкоземельный элемент, M = щелочноземельный элемент, Me = 3d металл) представляют большой интерес для исследователей по всему миру. Высокая подвижность ионов кислорода, наряду с большими значениями электронной проводимости, а также устойчивость в окислительных атмосферах, делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах, например, в качестве электродов ТОТЭ, мембран для концентрирования кислорода, газовых сенсоров и др.

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100°C с последующей закалкой или медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав образцов контролировали рентгенографически. Структурную аттестацию проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программной среде «FullProf 2008».

По результатам РФА установлено, что твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (при $x = 0.1-0.3$) образуются в интервале составов $0 \leq y \leq 1$, оксиды $\text{Sr}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ существуют при $y < 0.5$ и $y < 0.7$, а в ряду $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ образуются лишь два оксида с $y = 0$ и 0.1 . Показано, что кристаллическая структура оксидов с низкой концентрацией железа описывается в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. $I4/mmm$), тогда как увеличение концентрации железа в образцах $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ приводит к смене структуры на кубическую (пр. гр. $Pm3m$). Для сложного оксида состава $\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ методом просвечивающей электронной микроскопии подтверждено формирование кубической структуры со статистическим распределением ионов самария и стронция в А-подрешетке. Для всех однофазных образцов определены параметры элементарной ячейки и координаты атомов.

Кислородную нестехиометрию однофазных оксидов исследовали методами йодометрического титрования и высокотемпературного термогравиметрического анализа. Установлено, что увеличение содержания железа при фиксированных значениях содержания стронция и самария приводит к увеличению содержания кислорода, что связано с большей электроположительностью железа по сравнению с кобальтом. Аналогичная тенденция наблюдается при гетеровалентном замещении Sr^{2+} на Sm^{3+} , что в свою очередь приводит к образованию положительно заряженных дефектов, препятствующих образованию вакансий кислорода. Установлено, что обмен кислородом оксидов с газовой фазой начинается при температуре выше 350 °C для всех исследованных составов.